

26 B 121
(26 B 211)
(13 F 151)

特 許 公 報

昭42-8704

公告 昭 42. 4.20

(全5頁)

ブロック共重合体の接触水素添加方法

特 願 昭 39-72771
出 願 日 昭 39.12.24
優先権主張 1963.12.26 (アメリカ
国) 333671
発 明 者 マイロン・ジー・クオム
アメリカ合衆国カリフォルニア州
ヘイワード・イースト・ウッド
ウェイ671
同 ミルトン・エム・ウォルド
アメリカ合衆国カリフォルニア州
ウォルナット・クリーク・ホリイ
ヒル・ドライブ880
出 願 人 シエル・インターナショナル・
リサーチ・マーチャツピイ・エヌ
ワイ
オランダ国ハーグ・カレル・ウア
ン・ピラント・ラーン30
代 表 者 ダニエル・アントニー・ウアス
代 理 人 弁理士 川原田幸 外1名

発明の詳細な説明

本発明は共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とから成るブロック共重合体の接触水素添加に関するものである。

旧い型の共重合体はランダム共重合体で、該共重合体に於ては2つの型の単量体は両単量体型の縮合単量体単位の多少ランダムな配置から成る重合体鎖が交錯するように同時に共重合される。より最近にはブロック共重合体は数種の異なる方法で合成され、そして少くとも2個のブロックを生成したが、多数の交互するブロックから成るブロック共重合体をも含有し、そして後者のブロック共重合体に於ては該共重合体鎖に於ける夫々の連続するブロックは前又は後の重合体ブロックと異なる単量体から成る。

上記共重合体は1方では望ましくない酸化と感熱性を有し、そして他方比較的加工温度が低い。酸化と感熱性とはブロック共重合体の共役ジエン部に主として依存し、比較的加工温度の低いこと

はブロック共重合体中のビニルアレーン含量に依存する。

上記諸性質を改善せんとする努力がなされ、その内に水素添加があつた。然し、従来の経験から重合体を水素添加し得る触媒は比較的効果少なく換言すれば低効率であるから、水素添加触媒の選択に於て困難があつた。それは多くの場合過剰量の触媒を必要として不経済であるか、又は不当に長い水素添加処理を必要とする。重合体が水素添加処理中長く高温にさらされると、普通重合体の広範な減成を生起し、結果として低分子量生成物を生成するから不当に長く水素添加処理が必要なることは非常な不利となる。

従来使用の触媒により重合体を水素添加せんとする場合の他の不利は長時間水素添加した後でさえも完全に飽和されないこと、非選択的水素添加(或る型の結合のみの飽和が望ましい場合)、及び低水素添加率並に触媒分離の困難等である。

本発明は共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素から成るブロック共重合体の接触水素添加の方法を提供し、該方法は重合体をコバルト含有有機化合物、又はニッケル含有有機化合物或はそれらの混合物とアルミニウム含有還元剤との反応生成物から成る触媒の存在下に不活性溶剤中で水素と接触させることから成る。

本発明は特に一般式A-B-A(式中、各Aは独立に選ばれたビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロックであり、そしてBは共役ジエンの重合体ブロックであり、そして共役ジエン含有はブロック共重合体の少くとも65重量%である。)を有するブロック共重合体の水素添加を意図するものである。

水素添加前のブロック共重合体はその中央重合体ブロックが1分子当り4~10個の炭素原子を有する共役ジエン炭化水素から生成されたブロック共重合体であることが望ましい。両末端ブロックは約8000と60000との範囲内の分子量を有し、他方共役ジエンから成る中央ブロックは約50000と300000との間の平均分子量を有することが望ましい。

本発明方法に使用される触媒はエラストマー或は他の重合体の水素添加に従来使用された触媒で

は経験しない多数の長所を有する。第1に該触媒は極めて活性である。第2に該触媒は効率が高く換言すれば水素添加方法に於て極めて低い触媒対重合体比を使用することが可能である。第3に該触媒は比較的低温に於て、共重合体の共役ジエン部のみは完全に水素添加されるが、共重合体のビニルアレン部は役25%以下が転化されることに於て予想外に選択的である。最後に特定位置に水素添加を調節し或は所望ならばすべては以下により詳細に記述する如く単に温度調節によつて実質的に全重合体鎖を水素添加し得ることは特に有価値である。

本発明方法に使用される触媒はコバルト含有有機化合物又はニッケル含有有機化合物或はそれらの混合物とアルミニウム含有還元剤との反応生成物から成る。適当な還元剤は水素化アルミニウム及び3~35炭素原子を有するヒドロカルビルアルミニウム化合物特に1分子当り3~35個の炭素原子を有するトリヒドロアルビルアルミニウム化合物類を包含する。新しく還元された組成物は生成され、そしてそのまま水素添加触媒として使用することも或は使用前に分離することもできる触媒形成には加熱は必要でないが、普通金属化合物の還元を行うには適度の加熱が行われる。便宜上0℃乃至250℃の温度が使用される。一般に室温から225℃までの温度が適当である。

上記金属有機化合物に対する還元剤の比は部分的還元でさえも活性水素添加触媒を生成するから広範に変化し得る。0.1:1乃至30:1の上記モル比は本発明の活性水素添加触媒組成物を生成するため使用される。0.5:1乃至10:1のモル比が望ましい。

本明細書に使用される還元なる言葉は金属形態又は0-原子価形態の金属の析出を意味する。上記言葉はオクタカルボニルニコバルト中のコバルトが既に0-原子価状態である場合でも、オクタカルボニルニコバルトの金属コバルトへの還元を包含する。

非常に高い活性度を有する水素添加触媒の生成は金属塩と式 R_n-A-X 。〔式中、Rは1乃至10個の炭素原子を有する炭化水素基であり、Xは水素又はハロゲン（塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素）であり及びnは0乃至3の整数（望ましくは0乃至2）であり；Xが水素の場合のみ、nは3であり、Rはアルキル、アリール、アルカール、アルアルキル又はシクロ脂肪族基である。〕

を有する有機アルミニウム化合物との反応により達成される。上記基の例はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第2-ブチル、第3-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、ベンジル、クミル、トリル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル及びナフチル根を包含する。Rがアルキル基である場合には、低級アルキル根（1乃至4個の炭素原子）が望ましい（メチル、エチル、プロピル及びブチル）。nは0乃至2の整数でよいが、例えばトリ（低級アルキル）アルミニウムの如きトリヒドロカルビルアルミニウム化合物は望ましい還元性化合物であり；上記の望ましい例に於てはnは0である。少量のハロゲンが本発明により形成された金属水素添加触媒を害する傾向があるから、トリ（ヒドロカルビル）アルミニウム化合物も亦望ましい。

斯くて、多くの点に於て、本発明方法に使用するため成形された触媒は、該触媒を特に有価値の水素添加触媒たらしめるその高活性度の外に独特の性質を有する。公知の水素添加能力を有する他の金属類は本発明の処置に適合せず、そして異例の水素添加活性を有する触媒とはならない。上記の金属の内、特別に生成されたコバルト金属に水素添加触媒として最も活性である。

本発明により生成された触媒はスラリー状で或は適当な支持物上に載せて成形される。スラリー状の触媒は無水溶剤中の金属化合物を乾燥せる不活性気流中で還元剤と接触させて容易に生成される。上記方法による場合には、該液は黒変し、熱を発生し、そして黒色沈積物が成形される。例えばオクタカルボニルニコバルト及びトリアルキルアルミニウム（或はトリフェニルアルミニウム）のヘプタン溶液を乾燥窒素気流中で混合すると、反応生成物の黒色スラリーが成形される。斯くの如く成形された触媒物質の赤外線スペクトルは金属カルボニル結合を示さない。磁化率測定は該物質が強磁性であることを示し、そしてコバルト金属の存在を指示する。

あらゆる金属化合物が使用される。有機金属化合物及び配位錯体と同様に金属塩類も使用される比較的高コストのために、オクタカルボニルニコバルト及び有機金属コバルト化合物の如き化合物は余り望ましくない出発物質である。故に第1コバルト塩は望ましい金属コバルト源である。有機

酸及び無機酸の塩は使用される。アルカン酸塩の部分に1乃至12個の炭素原子を有するアルカン酸の塩は特に適当である。オクタカルボニルニコバルト、酢酸第1コバルト、水酸化第1コバルト(コバルト水和性)及びオクトン酸第1コバルトはすべて実質的に同様の結果を与え、そしてすべて有機金属還元剤(例えばトリアルキルアルミニウム)により類以の触媒類に転換される。斯くて上記金属の触媒活性は明らかに金属の原子価(オクタカルボニル金属に於ける還元前0-原子価状態)及び塩形態が使用される場合の陰イオン源の何れにも独立である。有機アルミニウム還元剤を溶解する不活性溶剤を選択することが望ましい。水素添加触媒を毒する傾向を有する陰イオンを含有する金属塩(例えば塩化第1コバルト)は勿論触媒使用前に余分の工程(毒物の除去)を行わなければならないから、活性触媒の生成には余り適当でない。同様に酸化コバルトは使用されるが活性度の高い触媒を成形しない。

式 $R_3\text{AlX}$ を有する先に定義した有機アルミニウム化合物は本発明の金属性水素添加触媒の成形用の望ましい還元剤であるが、他のアルミニウム含有還元剤も使用される。例えばアルミニウム粉は水素化アルミニウムリチウム及び水素化アルミニウム(AlH_3)同様使用される。上記物質類は活性触媒を成形するが、望ましいトリ(ヒドロカルビル)アルミニウム還元剤程有効でない。他の有機金属及び有機半金属還元剤は、たとえ該還元剤がコバルト化合物をコバルト金属に還元しても、活性状態の金属コバルト(又はマンガ、モリブデン等)を成形することはできなかった。

触媒は内在的に容易に形成されるから、成分の1種例えばコバルト塩を重合体セメントに溶解(又は混合)させ、そしてその後それに還元剤の炭化水素溶液を添加することが便宜である。

水素添加される重合体はそれに対する適当な溶剤又は溶剤混合物中に溶解させることが望ましいベンゼン或はトルエンの如き不飽和溶剤も使用されるが、斯かる溶剤は次の水素添加操作工程前或は中に水素添加されることが了解されるであろう故に重合体を例えばシクロヘキサンの如き飽和溶剤、シクロヘキサンと例えばイソオクタン、ネオペンタン、2・4-ジメチルヘキサン及び同様の如き炭化水素との混合物の溶液の形で使用することが望ましい、水素添加は普通大気圧から約8

000プシグの間の水素圧でオートクレーブ中で行われる。

本方法の1つの見方として、上記共重合体を上記部類の水素添加触媒で約150℃以下の温度で選択的に水素添加することができ、その際上記共重合体のジエン単位のおよそ90%が同時に飽和される。水素添加は温度が低下するにつれてより選択的であるが、勿論水素添加時間は温度が低下するにつれてそれに対応して長くなる。故に約25°と150℃との間に温度は上記選択型の水素添加には望ましい。

少なくとも75%のビニルアレン単位の水素添加が望ましいならば、該水素添加を2段階で行うことが望ましい。この程度の水素添加が目的である場合には、共重合体のジエン部分の水素添加に約175℃までの温度を利用することができる。上記の如き温度では、共重合体のジエン部分の水素添加は実質的に完了するが、ビニルアレン成分の水素添加は該条件下に於ける理論量の約25~35%以上に達することは稀である。その後水素添加が175℃以上の温度であるが、共重合体の実質的減成の起こる温度以下で継続される。上記の如き2段階に於ては、水素添加はいくらか本質的な熱減成が生起する前にジエン結合が水素添加されるような速度で低温段階から高温段階に急速に通過することが適当である。

水素添加に要する時間は重合体に対する触媒濃度のみならず、所望の水素添加度及び1段又は2段階の行われる温度に依存する。一般に、共重合体の共役ジエン部分が実質的に完全に水素添加される約175℃以下の温度に於ける水素添加の時間は約0.05から約8時間の間であるが、上述の高温に於いて共重合体のビニルアレン部分の約90%以上が水素添加されるに要する時間は約0.5から約24時間である。

本発明の特徴の1つは水素添加系の主要部を構成する特定触媒は上記高温期間中に充分にアグロメレートし、水素添加混合物から容易に除去されることが発見にある。重合体の濃度が全混合物の約12重量%以下である場合には、重力に依る簡単な沈降が可能であるが、所望ならば遠心分離も使用される。上記アグロメレーションを起こさせるために上記溶液を新しい溶剤で更に希釈することも又余分に加熱することも必要でない(他の水素添加触媒の場合の経験とは反対に)。勿論、共重合体のジエン部分のみの水素添加に約150℃

以下の温度で水素添加を行うと、その場合には触媒をアゲロメレートさせるため水素なしで175～250℃程度の温度で10分～4時間加熱することが必要である。然し触媒はそれが濾過又は他の方法で除去されるような物理的状態にあるから以上のことは必須の特徴ではない。

所望度の水素添加の完了に続いて、次の段階は重合体を単離するか或はオートクレーブから出てきたままのセメント状態の水素添加重合体望まししくは(必ずではないが)触媒の除去後利用することである。例えば該セメントをセツケン及び水を添加し、そしてラテックス形成に適当な条件下に重合体溶剤を除去してラテックスに転換することができる。二者択一的に、該セメントをフィルムのように覆うこともでき、繊維のように引伸すこともでき(共に適当な溶剤除去段階を使用する。)或は水素添加重合体を粒固状で回収するため温水及び/或は蒸気で凝固させることもできる。溶剤除去前或は後に水素添加重合体にカーボンブラック又は他の顔料を配合することができる。酸化防止剤或は熱安定剤主として芳香族アミン又はフェノールを水素添加後該系に添加される。生成物は接着剤組成物を成形するため樹脂及び粘着剤を混合してもよく或は成形物を成形するために利用することもできる。

次の実施例は本発明の方法を実施するための望ましい方法を例示する。

※ 実施例1～6

構造：ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンを有し、そしてブロックの分子量は千単位で15-80-15であるブロック共重合体を利用して多数の水素添加を実施した。該ブロック共重合体は固有粘度0.88dl/gであつた。水素添加の目的に、重合体7重量%を含有するシクロヘキサンセメントとして利用した。使用触媒はトリエチルアルミニウムで還元された酢酸コバルトで、アルミニウム対コバルトの比は表に示したオートクレーブ内で800lbの圧で行つた水素添加の第1段階はすべての場合に160℃であつた。該表は第1段階及び第2段階の両方の水素添加時間を含む水素添加の詳細を示し、そして第2段階で使用した温度は時間と共に該表に示した。触媒濃度は該表に示す如く変化しそしてジエン単位及びスチレン単位両方の転化率%は各例に含まれる。実施例1により160℃で水素添加する場合、第1及び第2段階に於て、共重合体のジエン部分は実質的に完全に転化され、他方スチレン部分は約25%程度しか転化されなかつたことが認められる。

その後の実施例に於ては、第2段階の温度はたとえ同時に触媒濃度が根本的に減少されても、スチレンの転化度が高くなるように充分に上昇させた。

表

ブロック共重合体の2-段階水素添加

実施例	1	2	3	4	5	6
第1段階の温度、℃	160	160	160	160	160	160
時間(時間)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
第2段階の温度、℃	160	210	210	210	225	245
時間(時間)	2	1.4	3.2	7	2	1.5
コバルトg/重合体g	0.04	0.04	0.01	0.005	0.005	0.005
ジエン水素添加%	~100	~100	~100	~100	~100	~100
スチレン水素添加%	25	99	96	92	98	99
生成物の固有粘度、dl/g	—	1.32	1.29	1.27	1.13	1.03
アルミニウム対コバルト、比	2:1	2:1	2:1	8:1	3:1	3:1

実施例 7

従来の重合体水素添加触媒と比較して、本発明の触媒の相対的有効度を示すために次の比較試験を行つた：即ち構造ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンを有し、且つヨウ素価約270を有するブロック共重合体を従来の触媒即ちケイソウ土に沈積させたニッケル（最も公知の重合体水素添加触媒であることが文献により示される。及び本発明の触媒即ちオクトン酸塩1モル当トリエチルアルミニウム2モルを使用して還元されたオクトン酸コバルトを使用して、ジクロヘキサン溶液中で水素添加した。

水素添加の過程をジエン二重結合に対してはヨウ素価で、そしてスチレン含有に対しては紫外線分析で追求した。水素添加はポリイソブレン部分及びポリスチレン部分の両方に対し圧力約500プシグH₂と温度155℃で実施した。約4時間後、重合体1g当りニッケル0.27gを含有する試料は尚約60のヨウ素価を有した。他方スチレン部分は実質的に変化しなかつた。3/4時間後他※

※方重合体1g当りコバルト0.01gで接触された試料は二重結合の実質的に完全な水素添加及びスチレン部分の63%飽和を示した。

実施例 8

実施例1の条件を同一の共重合体を使用し、そしてトリエチルアルミニウムで還元されたアセチル-アセトン酸ニッケル生成物から成る触媒を使用して繰返した。160℃で2時間の水素添加後すべてのジエン結合は還元され、そしてスチレン16%が水素添加された。

実施例 9

コバルト塩の1/2をアセチルアセトン酸ニッケルで置き換えて上の実施例を繰返した。2時間後ジエン不飽和はすべて還元され、そしてスチレン不飽和の31%も還元された。

実施例 10~11

支持物の影響を試験するため、還元触媒組成物をケイソウ土濾過材上に成形した。次表は水素添加条件及び実施例1~6で使したと同一のブロック重合体を水素添加して得られた結果を示す。

実施例	11	12
触媒	1モル酢酸コバルト： 2モルトリエチルアルミニウム	1モル酢酸ニッケル： 2モルトリエチルアルミニウム
水素圧、プサイ	500	500
時間、分	210	90
温度、℃	155	155
金属対重合体の比、%	2	2
水素添加されたジエン結合、%	98	99
水素添加されたスチレン、%	53	12

特許請求の範囲

1 共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とから成るブロック共重合体の接触水素添加方法に於て、該重合体をコバルト含有有機化合物、又はニ

ッケル含有有機化合物或はそれらの混合物とアルミニウム含有還元剤との反応生成物から成る触媒の存在下に不活性溶剤中で水素と接触させることを特徴とする方法。